

PAT-NO: JP411236561A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11236561 A
TITLE: CLEANING GAS
PUBN-DATE: August 31, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MORI, ISAMU	N/A
TAMURA, TETSUYA	N/A
OHASHI, MITSUYA	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
CENTRAL GLASS CO LTD	N/A

APPL-NO: JP10239338

APPL-DATE: August 26, 1998

INT-CL (IPC): C09K013/08, C23C014/00 , C23C016/44 , C23F004/00
, H01L021/205
, H01L021/3065 , H01L021/304 , C11D007/02 ,
C11D007/38
, C11D017/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cleaning gas which enables unnecessary deposits on the inside wall of a thin-film forming apparatus, tools, etc., to be effectively removed by using hypofluorite alone or a mixture thereof with a diluent gas.

SOLUTION: Hypofluorite alone, a mixture thereof with at least 1 vol.%, pref.

at least 5 vol.%, still pref. at least 10 vol.%, diluent gas, or a mixture of hypofluorite with 0.4-90 vol.% oxygen or oxygen-contg. gas is used as a cleaning gas. Cleaning of unnecessary deposits in a thin-film forming apparatus is done at 10-700

COPYRIGHT: (C)1999, JPO

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-236561**
(43)Date of publication of application : **31.08.1999**

(51)Int.Cl. C09K 13/08
C23C 14/00
C23C 16/44
C23F 4/00
H01L 21/205
H01L 21/3065
H01L 21/304
// C11D 7/02
C11D 7/38
C11D 17/00

(21)Application number : **10-239338** (71)Applicant : **CENTRAL GLASS CO LTD**
(22)Date of filing : **26.08.1998** (72)Inventor : **MORI ISAMU**
TAMURA TETSUYA
OHASHI MITSUYA

(30)Priority

Priority number : **09349536** Priority date : **18.12.1997** Priority country : **JP**

(54) CLEANING GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cleaning gas which enables unnecessary deposits on the inside wall of a thin-film forming apparatus, tools, etc., to be effectively removed by using hypofluorite alone or a mixture thereof with a diluent gas.

SOLUTION: Hypofluorite alone, a mixture thereof with at least 1 vol.%, pref. at least 5 vol.%, still pref. at least 10 vol.%, diluent gas, or a mixture of hypofluorite with 0.4-90 vol.% oxygen or oxygen-contg. gas is used as a cleaning gas. Cleaning of unnecessary deposits in a thin-film forming apparatus is done at 10-700°C pref. 20°C (room temp.) to 600°C. The pressure in the cleaning is not specifically limited; though, 0.1-760 Torr is pref. in plasmaless cleaning, and 1 mTorr to 10 Torr, in plasma cleaning. The cleaning gas discharged out of the thin-film forming apparatus can be easily made harmless, enabling the global warming and ozone layer depletion to be easily prevented.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3014368

[Date of registration] 17.12.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

TECHNICAL PROBLEM

[Description of the Prior Art] In the thin film device manufacture process centering on semiconductor industry, the optical device manufacture process, and the charge manufacture process of super-steel, various thin films, a thick film, fine particles, a whisker, etc. are manufactured using a CVD method, the sputtering method, a sol gel process, and vacuum deposition. In case these are manufactured, a deposit generates to the jig which supports reactor inner walls other

than on [the film, a whisker and fine particles should be made to deposit on] the specified substance, and the specified substance. Since it becomes difficult to manufacture the good film, a particle, a whisker, etc. since it will become the cause of particle generating if an unnecessary deposit generates, it must remove at any time.

[0003] It is desired to be comparatively unstable in that the reaction rate to ** cleaning object is high as engine performance for which the cleaning gas which removes such an unnecessary deposit is asked, that damage elimination processing of ** cleaning exhaust gas is comparatively easy, and ** atmospheric air, and for the effect to global warming to be small etc. in order to remove such an unnecessary deposit in the actual condition -- C2F6, CF4, C4F8, and NF3 and ClF3 etc. -- although cleaning gas is used, there are the following problems in these gas.

[0004] ClF3: Since reactivity is dramatically high, when the case where it is used under an elevated temperature, and the plasma are used, breakage on the equipment ingredient usually used is remarkable.

If it is not an elevated temperature beyond NF3:300 degree C, reactivity is low, and cleaning of the discard deposited outside piping or a plasma field cannot be performed. Moreover, because of damage elimination processing, since the elevated temperature is required, a running cost is comparatively expensive.

[0005] C2F6, CF4, C4F8: Cleaning of the discard deposited outside piping or a plasma field cannot be performed. Moreover, if plasma cleaning is carried out, the compound of a fluorocarbon system will accumulate. If oxygen is added in order to reduce the alimentionation of fluorocarbon, generating of an oxide will take place. It is a very stable compound and processing of the exhaust gas after cleaning is difficult, and because of processing, since the elevated temperature is required, a running cost is comparatively expensive. Moreover, into an environment, it exists in stability, and since the global warming potential is high, the adverse effect to an environment is done.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-236561

(43)公開日 平成11年(1999) 8月31日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 9 K 13/08		C 0 9 K 13/08
C 2 3 C 14/00		C 2 3 C 14/00 B
16/44		16/44 J
C 2 3 F 4/00		C 2 3 F 4/00 Z
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平10-239338	(71)出願人	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(22)出願日	平成10年(1998) 8月26日	(72)発明者	毛利 勇 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ ル硝子株式会社化学研究所内
(31)優先権主張番号	特願平9-349536	(72)発明者	田村 哲也 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ ル硝子株式会社化学研究所内
(32)優先日	平 9 (1997)12月18日	(72)発明者	大橋 満也 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ ル硝子株式会社化学研究所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 西 義之

(54)【発明の名称】 クリーニングガス

(57)【要約】

【課題】 CVD法、スパッタリング法、ゾルゲル法、蒸着法等を用いて薄膜、厚膜、粉体、ウイスカを製造する装置において、装置内壁、治具等に堆積した不要な堆積物を除去するための地球温暖化係数がないクリーニングガスを提供する。

【解決手段】 ハイボフルオライトを100%または希釈ガスで1vol%以上に希釈したクリーニングガスであり、また少なくとも酸素または酸素含有化合物ガスを含有し、該酸素が0.4~90vol%の割合で含有させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 薄膜形成装置内に生成した不要な堆積物と反応させて除去し、装置外に排出するためのガスであって、ハイボフルオライトを100%または希釈ガスで1vol%以上に希釈したガスからなることを特徴とするクリーニングガス。

【請求項2】 少なくとも酸素または酸素含有化合物ガスを含有することを特徴とする請求項1記載のクリーニングガス。

【請求項3】 酸素または酸素含有化合物ガスをハイボフルオライトとの合計容量の0.4~90vol%の割合で含有することを特徴とする請求項2記載のクリーニングガス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、CVD法、スパッタリング法、ゾルゲル法、蒸着法等を用いて薄膜、厚膜、粉体、ウイスカを製造する装置において装置内壁、治具等に堆積した不要な堆積物を除去するためのクリーニングガスに関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】半導体工業を中心とした薄膜デバイス製造プロセス、光デバイス製造プロセスおよび超鋼材料製造プロセスなどでは、CVD法、スパッタリング法、ゾルゲル法、蒸着法を用いて種々の薄膜、厚膜、粉体、ウイスカなどが製造されている。これらを製造する際には、膜、ウイスカや粉体を堆積させるべき目的物上以外の反応器内壁、目的物を担持する治具等にも堆積物が生成する。不要な堆積物が生成するとパーティクル発生の原因となるため良質な膜、粒子、ウイスカなどを製造することが困難になるため随時除去しなければならない。

【0003】このような不要な堆積物を除去するクリーニングガスに求められる性能としては、①クリーニング対象物に対する反応速度が高いこと、②クリーニング排ガスの除害処理が比較的容易であること、③大気中で比較的安定であり、地球温暖化に対する影響が小さいこと、等が望まれる。現状では、このような不要な堆積物を除去するために、 C_2F_6 、 CF_4 、 C_4F_8 、 NF_3 、 ClF_3 等のクリーニングガスが使用されているが、これらのガスには以下のような問題がある。

【0004】 ClF_3 ：非常に反応性が高いため、高温下で使用した場合やプラズマを利用した場合には通常使われている装置材料の損傷が著しい。 NF_3 ：300℃以上の高温でなければ反応性が低く、配管やプラズマ領域外に堆積した不要物のクリーニングはできない。また、除害処理のために高温が必要であるためランニングコストが比較的高価である。

【0005】 C_2F_6 、 CF_4 、 C_4F_8 ：配管やプラズマ領域外に堆積した不要物のクリーニングはできない。ま

た、プラズマクリーニングするとフロロカーボン系の化合物が堆積する。フロロカーボンの堆積量を減ずるため酸素を添加すると酸化物の発生が起こる。非常に安定な化合物でありクリーニング後の排ガスの処理が困難であり、処理のために高温が必要であるためランニングコストが比較的高価である。また、環境中に安定に存在し地球温暖化係数が高いため環境への悪影響を及ぼす。

【0006】

【課題を解決するための具体的手段】本発明者らは、上記の問題点に鑑み鋭意検討の結果、CVD法、スパッタリング法、ゾルゲル法、蒸着法を用いて薄膜、厚膜、粉体、ウイスカなどを製造する装置において、装置内壁、治具等に堆積した不要な堆積物を効率的に除去するためのクリーニングガスを見だし、本発明に至ったものである。

【0007】すなわち、本発明は、装置内に堆積した、あるいはシリコンウエハ上や硝子基板上に堆積した不要な堆積物と反応させて除去し、装置外に排出するためのガスであって、ハイボフルオライトを100%または希釈ガスで1vol%以上に希釈したガスからなることを特徴とするクリーニングガスであり、また、少なくとも酸素または酸素含有化合物ガスを含有し、その酸素または酸素含有化合物ガスをハイボフルオライトとの合計容量の0.4~90vol%の割合で含有することを特徴とするクリーニングガスを提供するものである。

【0008】本発明で使用されるハイボフルオライトは、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_4F_8 、 NF_3 等よりも解離しやすく、 ClF_3 よりも反応性が低いという特徴を有する。例えば、トリフルオロメチルハイボフルオライトの場合、酸素に結合したフッ素(CF_3O-F)の結合解離エネルギーは、43.5kcal/molであり、 NF_3 ($NF_2-F=61kcal$)より活性なフッ素を放出しやすく、 ClF_3 ($ClF_2-F=37kcal/mol$)より安定である。このため、 F_2 や ClF_3 程ではないがフッ素化力を有しプラズマレスでもクリーニングを行うことができ、 CF_4 などの既存のプラズマクリーニングガスでは不可能であったプラズマ領域外に堆積した汚染物質もガス化除去できる。さらに ClF_3 と比較すると腐食性は著しく小さいため、通常使用されている装置材料の損傷も軽減される。また、装置外に排出されるクリーニングガスは、水やアルカリ水溶液で容易に分解でき、アルカリスクラバー等で除害が可能であるためそのまま環境中に放出されることはなく地球環境に悪影響を及ぼすこともない。すなわち、本発明によると従来のクリーニングガスが抱えていた問題点を一掃することができるものである。

【0009】本発明において、クリーニングが可能な物質は、B、P、W、Si、Ti、V、Nb、Ta、S、e、Te、Mo、Re、Os、Ru、Ir、Sb、Ge、Au、Ag、As、Cr及びその化合物、具体的に

は、酸化物、窒化物、炭化物及びこれらの合金が挙げられる。

【0010】本発明において、用いるハイボフルオライトとは、分子中に少なくとも1つOF基を有する化合物であり、分子中にハロゲン元素やエーテル基、アルコール基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、アミン基、アミド基等を有するものも含まれる。しかしながら、ハイボフルオライト類は、フッ素化力が極めて強い、還元性の基やエネルギー的に不安定な結合を有するものは、クリーニングガスとしては好ましくなく、具体的には、 CF_3OF 、 $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OF}$ 、 CH_3COOF 、 $(\text{CF}_3)_3\text{COF}$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OF}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2)(\text{CF}_3)_2\text{COF}$ 、 CH_3OF 、 CFH_2OF 、 CF_2HOF 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OF}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFOF}$ 等が好ましい。また、ハイボフルオライトであれば何れでも使用することが可能であり、ハロゲン化炭化水素基やエーテル、アルコール、カルボン酸、エステル、アミン、アミド等の誘導体であっても良い。また、分子中に2個以上のOF基を有する化合物も同様の反応性を有するため使用できる。しかしながら、ハイボフルオライトは、上述したようにフッ素化力が極めて強い、還元性の基やエネルギー的に不安定な結合を有するものは実用的ではなく、上述したようなハイボフルオライトが好ましい。

【0011】本発明においては、ハイボフルオライトのみを用いることによりチャンバ内部と排気系配管に堆積したCVD反応時の副生成物とシリコンウエハや硝子基板に堆積するのと同じ膜種の不要な堆積物は完全にクリーニングできるが、本発明で述べたガスは、マルチチャンバ型CVD装置や各種バッチ型CVD装置、エピタキシャル成長用CVD装置などのクリーニングガスとして適応可能である。ガスの励起方式は特に限定されず、例えば、高周波、マイクロ波などを装置形態に合わせて使用すればよい。また、ガスを反応器内部で励起させても良いし、反応器の外部で励起させ、ラジカルあるいはイオンを反応器に導入するリーモートプラズマ方式でも実施可能である。また、He、 N_2 、Arなどの不活性ガスあるいは O_2 や CO_2 、CO、NO、 NO_2 、 N_2O などの酸素含有化合物ガスと適切な割合で混合して使用しても良い。しかし、酸素を含有しない堆積物を繰り返しクリーニングすると排気系配管の低温部に極微量ではあるが白色の有機フッ化物が堆積する。この現象は、ハイボフルオライトから生成する CF_3O^+ 、 CF_3^+ 、 CF_2^+ などのイオンやラジカルによる重合物と考えられる。そこで、鋭意検討の結果、酸素または酸素含有化合物ガス、例えば CO_2 、CO、NO、 NO_2 、 N_2O などをハイボフルオライトと混合することにより防止できることも見出した。CO₂、COに関しては、重合物の生成原因

素の一つであるCを含むが、Oを含有していることから、フラジカルの長寿命化が図れるため、重合物の生成が起こりにくくなっている可能性がある。特にハイボフルオライトに混合する酸素または酸素含有化合物ガスの割合は、0.4～90vol%が好ましい。酸素濃度が0.4vol%以下であるとカーボンが反応器壁や配管中に残留し、90vol%以上になると堆積物表面の酸化が優先的に起こるためクリーニング速度が低下するため好ましくない。

10 【0012】本発明におけるクリーニングガスは、除去すべき堆積物の種類、厚み及び薄膜等を製造する装置に使用されている材料の種類を考慮して、ハイボフルオライトあるいはハイボフルオライトと酸素または酸素含有化合物ガスとの混合ガスそのものを用いるか、あるいは窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスで希釈して用いるか、適宜選択すればよい。希釈して用いる場合には、ハイボフルオライトの濃度は1vol%以上、好ましくは5vol%以上、更に好ましくは10vol%以上がよい。1vol%以下に希釈すると反応速度が低下するため好ましくない。

20 【0013】また、反応条件に関しても特に制限されることはなく、前述のとおり対象材料を考慮して適時選択される。通常、クリーニングを行う温度は、10℃以上700℃以下、好ましくは20℃（室温）以上600℃以下がよい。温度が700℃を越えると反応器材料への腐蝕が激しくなり好ましくなく、10℃以下になると反応速度が遅くなり好ましくない。圧力は、特に制限されることはないが、通常プラズマレスクリーニングでは、0.1Torr以上760Torr以下で、プラズマクリーニングでは、1mTorr以上10Torr以下が好ましい。

【0014】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【0015】実施例1～4

表面を熱酸化させたシリコンウエハ上に、 SiH_4 の熱分解により多結晶シリコンを200 μm 成膜し、これらのテストピースをプラズマCVD装置の下部電極上に設置し、 CF_3OF 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OF}$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{COF}$ 、 $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ のそれぞれのガスを、ガス圧力：0.5Torr、ガス流量：100SCCM、20℃の条件下で、テストピースを設置した下部電極に高周波電力を印加して30秒間エッチングを行った（高周波電源周波数：13.56MHz、印加電力：0.2W/cm²、電極間距離：10mm）。エッチング速度の測定結果を表1に示した。

【0016】

【表1】

5

6

	ガ ス 種	エッチング速度
実施例1	CF_3OF	$8105\text{A}/\text{min}$
実施例2	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OF}$	$7769\text{A}/\text{min}$
実施例3	$(\text{CF}_3)_3\text{COF}$	$9606\text{A}/\text{min}$
実施例4	$\text{CF}_2(\text{OF})_2$	$20832\text{A}/\text{min}$

【0017】実施例5～44、比較例1

表面を熱酸化させたシリコンウエハ上に、 SiH_4 の熱分解により多結晶シリコンを $200\mu\text{m}$ 成膜し、これらのテストピースをプラズマCVD装置の下部電極上に設置し、種々のガスをガス圧力：10Torr、ガス流 *

10*量：100SCCM、 20°C から 700°C の温度条件下で、高周波電力を印加せずに30秒間エッチングを行った。エッチング速度の測定結果を表2、表3に示した。

【0018】

【表2】

7

8

	温度 (°C)	ガ ス 種	エッチング速度 (Å/min)
実施例 5	20	CF_3OF	1040
実施例 6		$\text{CF}_2(\text{OF})_2$	1953
実施例 7		$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OF}$	990
実施例 8		$(\text{CF}_3)_3\text{COF}$	960
実施例 9		$\text{CF}_3\text{HCF}_2\text{OF}$	780
実施例 10		$(\text{CF}_3\text{CF}_2)(\text{CF}_3)_2\text{COF}$	970
実施例 11		CH_3OF	480
実施例 12		CFH_2OF	660
実施例 13		CF_2HOF	770
実施例 14		$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OF}$	910
実施例 15		$(\text{CF}_3)_2\text{CFOF}$	930
実施例 16	100	CF_3OF	3230
実施例 17		$\text{CF}_2(\text{OF})_2$	4385
実施例 18		$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OF}$	2780
実施例 19	200	CF_3OF	9810
実施例 20		$\text{CF}_2(\text{OF})_2$	10259
実施例 21		$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OF}$	6620
実施例 22	300	CF_3OF	20500
実施例 23		$\text{CF}_2(\text{OF})_2$	49853
実施例 24		$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OF}$	9880
実施例 25	400	CF_3OF	32900
実施例 26		$\text{CF}_2(\text{OF})_2$	59560
実施例 27		$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OF}$	14700
比較例 1		CF_4	0

【0019】

* * 【表3】

	温度 (°C)	ガス種	エッチング速度 (Å/min)
実施例28	500	CF ₃ OF	53600
実施例29		CF ₂ (OF) ₂	71265
実施例30		CF ₃ CF ₂ OF	23000
実施例31	600	CF ₃ OF	78800
実施例32		CF ₂ (OF) ₂	98654
実施例33		CF ₃ CF ₂ OF	37100
実施例34	700	CF ₃ OF	99600
実施例35		CF ₂ (OF) ₂	115893
実施例36		CF ₃ CF ₂ OF	45200
実施例37		(CF ₃) ₃ COF	37000
実施例38		CF ₂ HCF ₂ OF	31000
実施例39		(CF ₃ CF ₂)(CF ₃) ₂ COF	34500
実施例40		CH ₃ OF	25000
実施例41		CFH ₂ OF	31500
実施例42		CF ₂ HOF	33000
実施例43		CF ₃ CF ₂ CF ₂ OF	36000
実施例44		(CF ₃) ₂ CFOF	35200

【0020】実施例45

TEOS (テトラエチルシリケート) と酸素を原料としてプラズマCVDを行った。装置器壁には、約0.05~20μmの厚さのSiO₂が堆積していた。この装置内にCF₃OF、CF₂(OF)₂、CF₃CF₂OF、(CF₃)₃COF、CF₂HOFのそれぞれのガスを、ガス圧力:1 Torr、ガス流量:100SCCMで流し、20℃の条件下で、下部電極に高周波電力を印加して20分間クリーニングを行った(高周波電源周波数: 13.56MHz、印加電力:0.2W/cm²、電極間距離:50mm)。クリーニング後、反応器内を観察したところSiO₂は完全に除去されていた。

【0021】実施例46

Wを熱CVDで成膜するコールドウォール式装置において、W膜を成膜した。反応器内部に設置されたヒータ付近は、500℃、ガス拡散板は、40℃、反応器壁は、20~300℃にそれぞれなっており、不要なW膜が装置内の各所に堆積していた。W膜は、最も厚く堆積していたところで約120μm堆積していた。また、配管中*

には、Wの酸化物粉体も堆積していた。この装置中にCF₃OFを1SLM、30分間流通させた。その後、内部を観察したところ反応器の内部および配管中のW膜及び酸化タングステン粉体は、完全に除去できていた。ガスをCF₂(OF)₂、CF₃CF₂OF、(CF₃)₃COFにそれぞれ変えて同様の実験を行ったところ、W膜及び酸化タングステン粉体は、完全に除去できていた。

【0022】実施例47

熱CVDで、W膜、WSi膜、TiC膜、Ta₂O₅膜をニッケル基板上(L10mm×D20mm×t2mm)に50μm成膜した。これら4種のテストピースをプラズマCVD装置の下部電極上に設置し、CF₃OFをガス圧力:0.5 Torr、ガス流量:100SCCMで流し、20℃の条件下で、テストピースを設置した下部電極に高周波電力を印加して10分間エッチングを行った(高周波電源周波数:13.56MHz、印加電力:0.2W/cm²、電極間距離:50mm)。その後、テストピースをCVD装置内から取り出しX線マイクロアナライザで分析したところ、W、Si、Ti、Taの

ピークは認められなかった。

【0023】実施例48

熱CVDで、Mo膜、Re膜、Nb膜をニッケル基板上（L10mm×D20mm×t2mm）に50μm成膜した。これら3種のテストピースをプラズマCVD装置の下部電極上に設置し、CF₃OFをガス圧力：0.5 Torr、ガス流量：100SCCMで流し、20℃の条件下で、テストピースを設置した下部電極に高周波電力を印加して3分間エッチングを行った（高周波電源周波数：13.56MHz、印加電力：0.2W/cm²、電極間距離：50mm）。その後、テストピースをCVD装置内から取り出しX線マイクロアナライザで分析したところ、Mo、Re、Nbのピークは認められなかった。

【0024】実施例49

スパッタリングで、TiN膜、Ti膜をニッケル基板上（L10mm×D20mm×t2mm）に5μm成膜した。これら2種のテストピースをプラズマCVD装置の下部電極上に設置し、CF₃OFガスを圧力：0.5 Torr、ガス流量：100SCCMで流し、20℃の条件下で、テストピースを設置した下部電極に高周波電力を印加して10分間エッチングを行った（高周波電源周波数：13.56MHz、印加電力：0.2W/cm²、電極間距離：50mm）。その後、テストピースをCVD装置内から取り出しX線マイクロアナライザで分析したところ、Tiのピークは認められなかった。

【0025】実施例50

真空蒸着で、Au膜、Ag膜、Cr膜をニッケル基板上（L10mm×D20mm×t2mm）に2μm成膜した。これら3種のテストピースをプラズマCVD装置の下部電極上に設置し、CF₃OFガスを圧力：0.5 Torr、ガス流量：10SCCMで流し、20℃の条件下で、テストピースを設置した下部電極に高周波電力を印加して10分間エッチングを行った（高周波電源周波数：13.56MHz、印加電力：0.315W/cm²）。

*2、電極間距離：50mm）。その後、テストピースをCVD装置内から取り出しX線マイクロアナライザで分析したところ、Au、Ag、Crのピークは認められなかった。

【0026】実施例51

市販のP（黄リン）、Ta、As、Ge、Se、Bの粉体をニッケル製のポート内に5mgずつとり、ポートをプラズマCVD装置の下部電極上に設置し、CF₃OFをガス圧力：1Torr、ガス流量：10SCCMで流し、20℃の条件下で、テストピースを設置した下部電極に高周波電力を印加して10分間エッチング（高周波電源周波数：13.56MHz、印加電力：0.315W/cm²、電極間距離：50mm）した。その後、ポート内及び装置内を観察したが粉体は、完全に除去できていた。

【0027】実施例52～64

SiH₄を原料としてシリコンを成膜する装置にCF₃OFガスを導入し、反応器中に堆積したシリコン、ポリシラン粉及びプラズマ領域外である配管中のポリシラン粉のプラズマクリーニングを繰り返し試みた。反応条件は、CF₃OFのガス流量：1SLM、圧力：1Torr、30分、温度は装置内に分布があるが配管内は20℃、反応器中は40～400℃である。酸素、窒素流量と反応器内部の観察結果を表4に記す。表4中の○は、反応器内、配管内が完全にクリーニングでき、かつ有機フッ化物の堆積が起こっていなかった場合、△は、反応器内、配管内は完全にクリーニングできているが配管部（特に低温部）に皮膜状あるいは粉状の有機フッ化物の堆積が認められた場合、□は、成膜反応によりポリシラン粉が酸化されシリコン酸化物となり堆積していた場合、をそれぞれ示す。なお、何れの条件においても反応器内はクリーニングできていた。

【0028】

【表4】

	酸素流量 (SCCM)	窒素流量 (SCCM)	クリーニング回数	結果
実施例52	0	0	1	○
実施例53	0	0	2	○
実施例54	0	0	3	△
実施例55	1	0	3	△
実施例56	3	0	3	△
実施例57	4	0	3	○
実施例58	4	0	10	△
実施例59	100	0	10	○
実施例60	500	0	10	○
実施例61	50	50	10	○
実施例62	5000	0	10	○
実施例63	8000	0	10	○
実施例64	9000	0	10	□

【0029】実施例65～70

SiH₄を原料としてシリコンを成膜する装置にCF₃OFガスと酸素含有化合物ガスを導入し、反応器中に堆積したシリコン、ポリシラン粉及びプラズマ領域外である

※配管中のポリシラン粉のプラズマクリーニングを繰り返し試みた。反応条件は、CF₃OFのガス流量：1SLM、圧力：1Torr、30分、温度は装置内に分布があるが配管内は20℃、反応器中は40～400℃である

る。酸素含有化合物ガスの種類と流量及び反応器内部の
観察結果を表5に示した。表5中の○は、反応器内、配
管が完全にクリーニングでき、かつ有機フッ化物の堆*

*積が起こっていなかった場合を表す。

【0030】

【表5】

酸素含有化合物ガス種類と流量		結 果
実施例65	CO ₂ = 20SCCM	○
実施例66	CO = 50SCCM	○
実施例67	NO = 20SCCM	○
実施例68	NO = 100SCCM	○
実施例69	NO ₂ = 5SCCM	○
実施例70	N ₂ O = 10SCCM	○

【0031】実施例71

反応器壁に熱CVDによってW膜が10～20μm堆積した装置にマイクロ波によりガスを励起させることが可能な機構を配管を介して反応器に取り付け、マイクロ波プラズマによるリモートプラズマクリーニングを行った。ガスとしてCF₃OFを使用した結果、反応器内部は完全にクリーニングされており、配管内に堆積していた粉体(Wとその酸化物との混合物)も完全にクリーニングできていた。

(条件)

マイクロ波出力: 50W (13.56MHz)

ガス圧力 : 0.1 Torr

CF₃OF流量 : 1000SCCM

基板温度 : 18℃

時間 : 10分

【0032】実施例72

反応器壁に熱CVDによってW膜が10～20μm堆積した装置にマイクロ波によりガスを励起させることが可能な機構を配管を介して反応器に取り付け、マイクロ波※

10※プラズマによるリモートプラズマクリーニングを行っ

た。ガスとしてCF₂(OF)₂を使用した結果、反応器内部は完全にクリーニングされており、配管内に堆積していた粉体(Wとその酸化物との混合物)も完全にクリーニングできていた。

(条件)

マイクロ波出力: 50W (13.56MHz)

ガス圧力 : 0.1 Torr

CF₂(OF)₂流量 : 1000SCCM

基板温度 : 18℃

時間 : 10分

【0033】

【発明の効果】本発明は、半導体工業におけるデバイス製造装置等において、装置内壁、治具、配管等に堆積した不要な堆積物を除去するクリーニングガスであり、プラズマクリーニング、プラズマレスクリーニングの双方が可能であり、また、該装置外に排出したクリーニングガスの除害が容易であるため地球温暖化やオゾン破壊の心配がないクリーニングガスを提供するものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
H01L 21/3065

21/304

// C11D 7/02

7/38

17/00

識別記号

645

FI

H01L 21/304

645C

C11D 7/02

7/38

17/00

H01L 21/302

F